

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-285654

(43)Date of publication of application : 09.10.1992

(51)Int.Cl.

C08L 33/12

C08L 25/04

C08L 33/16

(21)Application number : 03-073874

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1991

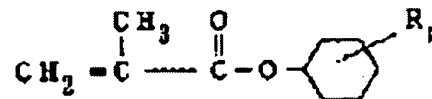
(72)Inventor : HASEGAWA TERUO
OTANI MITSUO

(54) LOW-HYGROSCOPIC METHACRYLIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-hygroscopic methacrylic resin composition, excellent in low hygroscopicity, transparency and mechanical strength and suitable as optical elements such as optical information recording carriers and optical lenses.

CONSTITUTION: A low-hygroscopic methacrylic resin composition is obtained by blending (A) 10-90 pts.wt., preferably 35-90 pts.wt. copolymer composed of (A1) 50-90wt.% methyl methacrylate, (A2) 50-10wt.% methacrylic acid ester (e.g. 2,4,6-tribromophenyl methacrylate) expressed by the formula [R is H or halogen; (n) is 1-5] and (A3) 0-20wt.% other copolymerizable vinyl monomers (e.g. methyl acrylate or ethyl acrylate) with (B) 90-5 pts.wt., preferably 65-10 pts.wt. copolymer composed of (B1) 10-90-wt.% methyl methacrylate, (B2) 90-10wt.% aromatic vinyl monomer (e.g. styrene) and (B3) 0-20wt.% other vinyl monomers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-285654

(43) 公開日 平成4年(1992)10月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L J D	7242-4 J		
25/04	L D V	9166-4 J		
33/16	L J D	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-73874	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月13日	(72) 発明者	長谷川 輝夫 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株 式会社クラレ内
		(72) 発明者	大谷 三夫 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株 式会社クラレ内

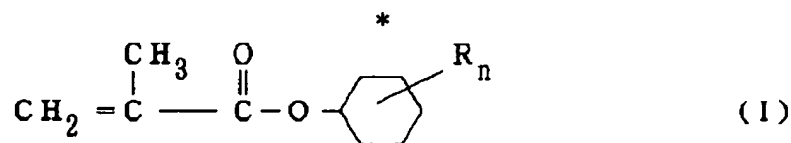
(54) 【発明の名称】 低吸湿性メタクリル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 低吸湿性に優れ、かつ良好な透明性と機械的強度とを保持したメタクリル系樹脂を提供することにある。

* 【構成】 メタクリル酸メチル50～90重量%、下記一般式 (I)

【化1】



(式中、Rは水素原子またはハロゲン原子を表わし、nは1～5の整数である。)で示されるメタクリル酸エステル50～10重量%からなる共重合体 (A) 10～95重量部と、メタクリル酸メチル10～90重量%及び

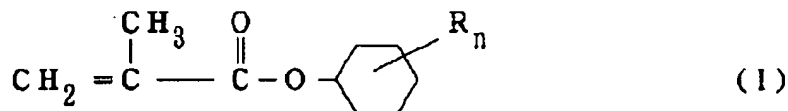
芳香族ビニル単量体90～10重量%とからなる共重合体 (B) 90～5重量部とよりなる低吸湿性メタクリル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル50～90重量%、*

*下記一般式(Ⅰ)

【化1】



(式中、Rは水素原子またはハロゲン原子を表わし、nは1～5の整数である。)で示されるメタクリル酸エステル50～10重量%及び共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる共重合体(A)10～95重量部と、メタクリル酸メチル10～90重量%、芳香族ビニル単量体90～10重量%及び共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる共重合体(B)90～5重量部とよりなる低吸湿性メタクリル系樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(Ⅰ)で表わされるメタクリル酸エステルが、メタクリル酸2,4,6-トリプロモフェニルである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 芳香族ビニル単量体がスチレンである請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3記載の低吸湿性樹脂組成物からなる光学用素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低吸湿性メタクリル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは光学用情報記録担体、光学レンズ等の光学素子に好適な低吸湿性メタクリル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、レンズを始めとする光学用の材料としては、精度、信頼性の面からガラスが広く用いられ、プラスチックがこの分野に参入して以来すでに長い年月が経過しているにもかかわらず、ガラスに代るプラスチックが見い出されていないのが現状である。しかし近年の社会、産業の発展に伴い光学用素子への要求品質も多様化し、必ずしもガラスの品質、性能が必要とされない分野、あるいは軽量化、量産化、非球面化などプラスチックの利点が多い分野などに、プラスチックは急速にその用途を拡大しつつあり、特にカメラ、複写機、レーザー光学機器類の光学レンズ、光学用情報記録用ディスク等への進出が目ざましい。

【0003】しかるにこのような用途に用いられているプラスチックは、耐熱性、吸湿性、及び屈折率、分散、複屈折等の光学的性質などの改良すべき問題点を数多く有しているのが実情である。例えばポリカーボネート樹脂は、光学用レンズとしては分散が大きい為色収差の発生が大きいという問題点があり、また記録用光ディスク

材料としては、その分子構造に起因する複屈折が大きいなどの欠点から光記録材料用としては使用範囲が限定される。一方、メタクリル樹脂は吸湿性が高く耐熱性が低いという問題を有するが、低分散、低複屈折性などの光学レンズ、光ディスクとして最も必要な性質を有している。それ故近年、メタクリル樹脂の光学的性質を保持しながら、吸湿性の改善、耐熱性の向上等に関し、数多くの提案がなされており、例えば吸湿性を改善する方法としてメタクリル酸メチルとスチレンを共重合する方法(特開昭57-33446号公報)、メタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロヘキシルを共重合する方法(特開昭57-186241号公報)、メタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロデシルを共重合する方法(特開昭61-159408号公報)、メタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロアルキルエステルの共重合体とポリカーボネートをブレンドする方法(特開昭64-1749号公報)、アクリル樹脂にメタクリル酸メチルとスチレンの共重合体を混合する方法(特開平2-115251号公報)などが挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記の方法ではある程度の吸湿性の改善効果は認められるものの、機械的強度の低下が大きい為吸湿性の改善には限度があり、光情報記録体材料などの光学用素子として十分満足するものが得られていないのが実情である。

【0005】したがって本発明の目的は、低吸湿性に優れ、かつ良好な透明性と、機械的強度とを保持したメタクリル系樹脂を提供することにある。

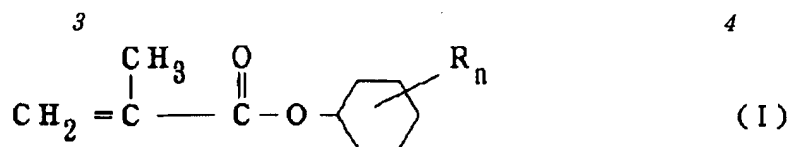
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成すべく特定のメタクリル酸エステルに着目して鋭意検討した結果、メタクリル酸メチル及び特定のメタクリル酸エステルからなる共重合体と、メタクリル酸メチル及び芳香族ビニルからなる共重合体とをブレンドした樹脂組成物が低吸湿性に優れ、メタクリル樹脂の特徴である透明性、機械的強度を保持していることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の要旨とするところは、メタクリル酸メチル50～90重量%、下記一般式(Ⅰ)

【0008】

【化2】



(式中、Rは水素原子またはハロゲン原子を表わし、nは1～5の整数である。)で示されるメタクリル酸エステル50～10重量%及び共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる共重合体(A)10～95重量部と、メタクリル酸メチル10～90重量%、芳香族ビニル単量体90～10重量%及び共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる共重合体(B)90～5重量部とよりなる低吸湿性メタクリル系樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる光学用素子である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

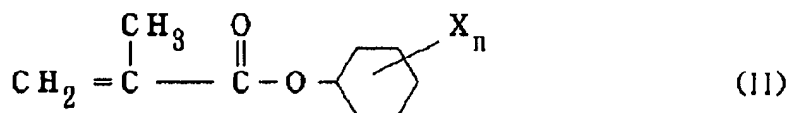
【0010】本発明に用いられる共重合体(A)を構成するメタクリル酸メチルは、メタクリル樹脂の特徴である優れた光学的性質及びバランスの取れた機械的強度を保持するために、他の単量体より優位量用いる必要があり、その添加量は50～90重量%、より好ましくは6*

*0～85重量%である。添加量が50重量%未満では上記の特徴が保持されず、90重量%を超えた場合、吸湿性が低下したり、共重合体(B)との相溶性が不足し、ヘイズが増加するなどの問題がある。

【0011】本発明の共重合体(A)に用いられる一般式(I)で表わされるメタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸プロモフェニル、メタクリル酸ジプロモフェニル、メタクリル酸2,4,6-トリプロモフェニル、メタクリル酸モノクロルフェニル、メタクリル酸ジクロルフェニル、メタクリル酸トリクロルフェニルなどが挙げられ、特に一般式(II)

【0012】

【化3】



(式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1～5の整数である)で示されるハロゲン化芳香族炭化水素基を有するメタクリル酸エステルが好ましく、メタクリル酸2,4,6-トリプロモフェニルが最も好ましい。一般式(I)で示されるメタクリル酸エステルは、主として低吸湿性を向上させる目的で用いられ、その添加量は10～50重量%、より好ましくは、15～40重量%である。添加量が10重量%未満では低吸湿性の改善効果が低く、また本発明で用いる共重合体(B)との相溶性が不足してヘイズが増加する傾向があり好ましくない。一方50重量%を超える場合には、機械的性質が低下したり、透明性が低下したりするなどの問題が生ずることがあり好ましくない。

【0013】本発明の共重合体(A)には、成形性等を改善するため必要に応じて、前記メタクリル酸メチル及び一般式(I)で表わされるメタクリル酸エステルと共重合可能な他のビニル単量体をその構成成分として用いることができる。共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸シクロデシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル化合物、シクロヘキシルマレイミド、オ-クロロフェニルマレイミド等のN置換マレイミド化合物などが挙げ

られる。これらのビニル単量体は単独または2種以上用いることができ、その添加量は0～20重量%、好ましくは1～10重量%である。添加量が20重量%を超えると耐熱性や機械的性質の低下を招き好ましくない。

【0014】次に本発明に用いられる共重合体(B)を構成するメタクリル酸メチルは、共重合体(A)と相溶し、透明性を保持する為の成分であり、その添加量は10～90重量%、好ましくは20～80重量%である。添加量が10重量%未満及び90重量%を超える場合には、共重合体(A)との相溶性が低下して透明性が得られない。

【0015】本発明の共重合体(B)に用いられる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等が挙げられ、特に好ましくはスチレンである。その使用量は、10～90重量%、好ましくは20～80重量%である。添加量が10重量%未満及び90重量%を超える場合には、相溶性が低下して透明性が得られない。

【0016】本発明の共重合体(B)には、メタクリル酸メチル及び芳香族ビニル単量体と共重合可能な他のビニル単量体をその構成成分として必要に応じて用いることができる。共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチルを除く)、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化合物、シクロヘキシルマ

レイミド、 α -クロロフェニルマレイミド等のN置換マレイミド化合物などが挙げられる。これらのビニル単体の添加量は、0~20重量%、好ましくは1~10重量%である。添加量が20重量%を超えると耐熱性が低下したり、透明性が低下したりして好ましくない。

【0017】本発明に用いる共重合体(A)及び共重合体(B)の分子量は特に制限は無いが、好ましくは20℃、クロロホルム中の固有粘度が0.3~1.3gr/dLの範囲にあるものである。固有粘度が0.3未満の場合は機械的強度が低下し好ましくなく、一方1.3を超える場合は、樹脂の溶融不足等のため、透明性が得られなくなり好ましくない。

【0018】本発明に用いる共重合体(A)及び(B)の製造は、一般に公知とされている重合方法、例えば懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法等により行われ、いずれの製造方法でもよい。重合温度は一般に用いられている50~160℃で重合することが出来る。また重合に際し、通常用いられる重合開始剤、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物、ラウロイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過氧化物であり、連鎖移動剤としては n -ブチルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタンなどを用いることが出来る。

【0019】本発明の低吸湿性メタクリル系樹脂組成物は、共重合体(A)10~95重量部、好ましくは35~90重量部と、共重合体(B)5~90重量部、好ましくは10~65重量部とよりなるものである。共重合体(B)の割合が、5重量部未満では低吸湿性の効果が十分でなく、一方90重量部を超える場合には、透明性が得られなかったり、機械的強度が低下したりして好ましくない。

【0020】このような樹脂組成物の製造方法としては、共重合体(A)及び共重合体(B)をブラベンダー、ヘンシェルミキサー、タンブラー等の通常用いる混合機で混合したり、これらを押出機で混練してペレットやシートとしたり、混合物やペレットなどを圧縮成形機や射出成形機などの成形加工機で成形し付型物としたりするなどの方法を挙げることができ、特に制限はない。

【0021】本発明の組成物は必要に応じて一般の配合剤、例えば紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、滑剤、離型剤、洗剤などを含むことができ、これらの配合剤は共重合体の重合時、混合時又は溶融混合時の工程等で添加することができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ等により限定されるものではない

い。尚、実施例における評価方法は、次の(1)~(4)の方法で実施した。

(1) 全光線透過率とヘイズ(%)

120φ×1.2t(mm)のディスク基板を、射出成形機M-100DM(名機製作所製)で成形後、これをASTM D1003の方法に準拠して測定した。

(2) 固有粘度(dL/gr)

クロロホルム中に一定濃度の樹脂を溶解後、自動粘度計で20℃の条件で測定した。

10 (3) 引張強度(kg/cm²)

ASTM D638に準じたダンベル金型を用いて、射出成形機J75SAV(日本製鋼所製)でダンベルを成形し、ASTM D638の方法で測定した。

(4) 吸湿率(%)

50.8φ×3.2t(mm)の円板金型を用い、射出成形機J75SAV(日本製鋼所製)で成形し、恒温恒湿槽(タバイエスベックPL-2型)60℃、90%RHの条件での飽和吸湿率を測定した。

【実施例1】

20 1. 共重合体(A)の製造

メタクリル酸メチル70重量%、アクリル酸メチル5重量%、メタクリル酸2,4,6-トリプロモフェニル25重量%の単体混合物100重量部に、ラウロイルパーオキサイド0.2重量部、 n -オクチルメルカプタン0.2重量部、ステアリルアルコール0.1重量部を溶解した単体混合物15kgと、ポリメタクリル酸カリウム1重量%水溶液300gr、リン酸2水素ナトリウム7gr、リン酸水素2ナトリウム22grをあらかじめ溶解した純水30kgを攪拌機のついた50リットル耐圧反応槽に仕込んだ。次いで反応槽の空素置換を行い、80℃で重合し、発熱ピーク後さらに、120℃、1時間重合した。これを冷却した後、洗浄、口過、乾燥の各工程を経てビーズ状の共重合体を得た。このビーズの固有粘度は0.75dL/grであった。

2. 共重合体(B)の製造

40 メタクリル酸メチル30重量%、スチレン70重量%の混合物100重量部にラウロイルパーオキサイド0.4重量部、 n -オクチルメルカプタン0.15重量部、ステアリルアルコール0.1重量部を溶解した単体混合物15kgと、ポリメタクリル酸カリウム1.0重量%水溶液450gr、リン酸2水素ナトリウム14gr、リン酸水素2ナトリウム40grをあらかじめ溶解した純水30kgの攪拌機のついた50リットル耐圧反応槽に仕込んだ。次いで反応槽の空素置換を行った後、70℃で重合し、発熱ピーク後さらに120℃、1時間重合した。これを冷却した後、洗浄、口過、乾燥の各工程を経てビーズ状の共重合体を得た。このビーズの固有粘度は0.87dL/grであった。

3. ブレンド及び評価

50 以上のようにして得られた共重合体(A)3.0kgと共

重合体(B) 2kgを、ヘンシェル型ミキサーで混合し、シリンダー径40mmの押出機でペレット化後これを射出成形し、試験片を得た。得られた試験片で、全光線透過率、ヘイズ、固有粘度、引張強度、吸水率を各々測定した結果、全光線透過率92.2%、ヘイズ0.8%、引張強度620kg/cm²、吸水率0.72%の透明低吸湿性樹脂であった。

〔比較例1〕実施例1の共重合体(A) 3.0kgと一般*

*に市販されているポリスチレン成形材料のスタイロン666(旭化成製) 2.0kgを、実施例1と同様にしてブレンドし、ペレット化したのち、実施例1と同様に試験片を得て評価した結果、全光線透過率44.8%、ヘイズ78.5%で透明性はほとんど無かった。

〔実施例2~7〕

〔0023〕

〔表1〕

表 1

サンプル番号	共重合体(A)の組成					
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
メタクリル酸メチルの添加量(重量%)	70.0	75.0	55.0	80.0	70.0	98.0
メタクリル酸エステルの種類添加量(重量%)	TBPMA 25.0	PhMA 10.0	TBPMA 35.0	TBPMA 20.0	MBPMA 20.0	—
ビニル単量体の種類添加量(重量%)	—	CHMA 10.0	BzMA 10.0	—	EMA 5.0	—
ビニル単量体の種類添加量(重量%)	MA 5.0	EA 5.0	—	—	ST 5.0	MA 2.0
共重合体の固有粘度	0.75	0.82	0.45	0.96	1.18	0.83

〔表2〕

表 2

	共重合体 (B) の組成				
サンプル番号	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
メタクリル酸メチルの 添加量 (重量%)	30	75	50	95	5
芳香族ビニル単量体の 種類添加量 (重量%)	ST 70	ST 23	MST 49	ST 5	ST 95
ビニル単量体の種類 添加量 (重量%)	—	MA 2	AN 1	—	—
共重合体の固有粘度	0.87	0.43	1.09	0.78	0.85

に示した組成で、

【表1】、

【表2】に表した固有粘度になるように連鎖移動剤及び
重合開始剤の種類と添加量を変えた以外、実施例1と同

様の条件で重合した後、実施例1と同様な工程を経て、
共重合体 (A) と共重

【0024】合体 (B) を各々得た。次いで

【表3】

表 3

		単 位	実 施 例						
			1	2	3	4	5	6	7
共重合体 (A) の 種類と添加量		重量%	A-1 60	A-2 40	A-3 80	A-4 90	A-5 60	A-1 80	A-1 30
共重合体 (B) の 種類と添加量		重量%	B-1 40	B-2 60	B-1 20	B-3 10	B-1 40	B-1 20	B-2 70
評 価 結 果	全光線透過率	%	92.2	90.3	90.7	91.2	90.1	91.8	91.4
	ヘイズ	%	0.8	1.1	1.4	1.0	1.1	0.7	0.7
	吸湿率	%	0.72	0.87	0.70	0.90	0.84	0.88	1.08
	引張強度	kg/cm ²	620	540	510	560	540	610	580
	外観 (透明性)	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

に示した割合で共重合体 (A) と共重合体 (B) を混合し、ペレット化後、実施例 1 と同様にして試験片を得た。得られた試験片を所定の評価方法に従い評価した。

【0025】評価の結果を

【表 3】に示すが、これらの試験片は全光線透過率が 90 % 以上、ヘイズが 2 % 以下と透明性良好であり、またその吸湿性は通常のメタクリル樹脂成形材料の 70 % 以下、引張強度は 500 kg/cm² 以上と良好な物性を示した。

【0026】

【表 1】

【0027】

【表 2】表中の単量体の略号は以下の通りである。

TBPMA : メタクリル酸 2, 4, 6-トリプロモフェニル

MBPMA : メタクリル酸モノプロモフェニル

PhMA : メタクリル酸フェニル

CHMA : メタクリル酸シクロヘキシル

BzMA : メタクリル酸ベンジル

EMA : メタクリル酸エチル

MA : アクリル酸メチル

EA : アクリル酸エチル

ST : スチレン

MST : メチルスチレン

AN : アクリロニトリル

【0028】

40 【表 3】【比較例 2 ~ 7】

【0029】実施例 2 ~ 7 と同様に評価の結果を

【表 4】

表 4

		単 位	比 較 例						
			1	2	3	4	5	6	7
共重合体 (A) の種類と添加量		重量%	A-1 60	A-1 5	A-2 40	A-6 70	A-6 20	A-3 50	—
共重合体 (B) の種類と添加量		重量%	—	B-1 95	B-5 60	B-1 30	B-1 80	B-4 50	B-1 40
他の樹脂の種類と添加量		重量%	D-1 40	—	—	—	—	—	P-1 60
評価結果	全光線透過率	%	44.8	40.7	44.0	39.0	40.2	38.8	41.3
	ヘイズ	%	78.5	78.5	79.4	86.6	80.2	85.7	80.5
	吸湿率	%	0.92	0.75	0.62	1.2	1.0	1.15	0.90
	引張強度	kg/cm ²	550	530	610	590	580	520	640
	外観 (透明性)	—	透明 不良	透明 不良	透明 不良	透明 不良	透明 不良	透明 不良	透明 不良

に示す。比較例 2～6 は共重合体 (A) 又は共重合体 (B) の組成が本発明の特許請求の範囲外である場合、または共重合体 (A) と共重合体 (B) の混合割合が本発明の特許請求の範囲外の場合についてのものであるが、これらは共に透明性が得られない。また比較例 7 は通常メタクリル樹脂成形材料と共重合体 (B) とのブレンド品についてであるが、得られた成形品は全く相溶せず不透明であった。

【0030】

【表 4】表中の他の樹脂の略号は以下の通りである。

D-1 : スタイロン 666 (旭化成工業 (株) 製ポリスチレン成形材料)

P-1 : パラベット HR-L ((株) クラレ製アクリル成形材料)

【0031】

【発明の効果】本発明のメタクリル系樹脂組成物は、メタクリル樹脂の特徴である優れた透明性及びバランスのとれた機械的性質を有すると共に、メタクリル樹脂の欠点である吸湿性が大幅に改良されている特徴を有する。

【0032】本発明の樹脂組成物は、上述のような特性をもつため光学用素子としての分野、特にカメラ、複写機、レーザー光学機器などの光学レンズ、または光学用情報記録担体に好適に用いられる。